

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292560

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08G 18/42
// (C08G 18/42
C08G101:00)

(21)Application number : 2002-104875

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 08.04.2002

(72)Inventor : YOSHI SHIYUZO

(54) METHOD FOR PRODUCING HARD POLYURETHANE FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard polyurethane foam excellent in brittleness, compression strength and heat conductivity even by using only water as a foaming agent without using a low boiling point organic solvent accompanying a risk of breaking a fire.

SOLUTION: This method for producing the hard polyurethane foam by the reaction of an organic polyisocyanate with the polyol component by using water as the foaming agent in the presence of a catalyst is provided by using the polyol component containing 5-40 wt.% polyesterpolyol having at least ≥ 3 number of functional groups having active hydrogen per 1 molecule based on the whole polyol component and also having 100-600 mgKOH/g mean hydroxy group value of the whole polyol component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

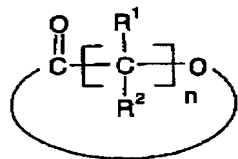
[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the rigid polyurethane foam characterized by including the polyester polyol whose number of functional groups which has active hydrogen per molecule is at least three or more pieces as said polyol component five to 40% of the weight in [all] a polyol component in the approach of making water they reacting under existence of a catalyst, using the organic poly isocyanate and a polyol component as a foaming agent, and manufacturing rigid polyurethane foam, and the average hydroxyl value of all polyol components using the thing of 100 - 600 mgKOH/g.

[Claim 2] The manufacture approach of rigid polyurethane foam according to claim 1 that the average hydroxyl value of all polyol components is 400 - 500 mgKOH/g.

[Claim 3] The manufacture approach of rigid polyurethane foam according to claim 1 or 2 that the hydroxyl value of said polyester polyol is 100 - 600 mgKOH/g [claim 4] The manufacture approach of the rigid polyurethane foam according to claim 1 to 3 characterized by being the polyfunctional poly caprolactone polyester polyol which is made to carry out the ring breakage addition polymerization of the lactone expressed with a general formula 1, and is obtained by making into an initiator the low-molecular-weight organic compound with which said polyester polyol has at least three or more active hydrogen radicals.

<General formula 1> [Formula 1]



(the inside of a formula, n R¹, and n R² are the same -- or it differs and the alkyl group of H or carbon numbers 1-8 is expressed, and n is an integer and is 1<=n<=7.)

[Claim 5] The manufacture approach of the rigid polyurethane foam according to claim 4 characterized by the lactone expressed with said general formula 1 being an epsilon-caprolactone.

[Claim 6] The manufacture approach of the rigid polyurethane foam of claim 4 characterized by the low molecular weight compound which has said three or more active hydrogen radicals consisting of at least one sort chosen from a glycerol, trimethylol propane, triethanolamine, or pentaerythritol.

[Claim 7] The manufacture approach of the rigid polyurethane foam according to claim 1 to 6 characterized by viscosity [in / said polyester polyol is liquefied in ordinary temperature, and / 25 degrees C] being 2000 or less mPases.

[Translation done.]

***NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is used as structural heat insulators, such as head lining, a floor, and a wall, and relates to the manufacture approach of rigid polyurethane foam without the need of using chlorofluorocarbon and a low-boiling point organic solvent as a foaming agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Rigid polyurethane foam makes the organic poly isocyanate and a polyol component react under existence of a foaming agent, a foam stabilizer, a catalyst, etc., is manufactured, and holds the heat insulation property which was excellent by using chlorofluorocarbon, such as truffle ROROMONO fluoro methane, especially as a foaming agent as indicated by JP,5-25243,A etc. However, the Montreal Protocol will go into effect in 1989, and the activity of the chlorofluorocarbon which will contain truffle ROROMONO fluoro methane by the end of the 20th century will be abolished. Therefore, although water is used for a foaming agent for a chlorofluorocarbon cutback or the method of manufacturing rigid polyurethane foam using the organic solvent of a low-boiling point is proposed in recent years, when water is used as a foaming agent, thermal conductivity and dimensional stability get worse, good form is not obtained practically, and the organic solvent of a low-boiling point has many inflammable things, and has the danger of an outbreak of a fire.

[0003] There is a problem that the viscosity of polyol mixture becomes high in order not to use the organic solvent of a chlorofluorocarbon and a low-boiling point with the duty as a solvent as a foaming agent in water foaming generally, usable polyol is also liquefied in ordinary temperature, and since it is moreover restricted to the thing of hypoviscosity, the propylene oxide addition product of trimethylol propane is limited to the polyoxyalkylene polyether polyols made into the example of representation. However, since the rigid polyurethane foam which consists of only such polyfunctional ether system polyols has a problem in thermal conductivity, dimensional stability, compressive strength, and brittleness, various additives are used together. For example, in said JP,5-25243,A, the brittleness of the rigid polyurethane foam of water foaming and compressive strength are improved by using the polyether polyol which carried out the graft of the polyvinyl filler of hydroxyl values 350-500. Moreover, in the JP,07-91452,B official report, it is indicated by making the alkylene oxide addition product of a specific dihydric phenol contain that a mechanical strength, brittleness, and thermal resistance are improved in rigid polyurethane foam. However, in order that the activity of polyol special as mentioned above may raise the viscosity of polyol mixture, control of foaming is difficult for it and it has a possibility of producing separation with the polyether polyol of further others. Moreover, in order to lower the viscosity of polyol mixture, adhesiveness-reducing agents, such as surface active agents, such as flame retarders, such as chlorinated paraffin, tris chloro ethyl phosphate, and tris chloropropyl phosphate, and the polyoxy nonylphenyl ether, and propylene carbonate, are used. However, an adhesiveness-reducing agent results in causing physical-properties lowering of the form obtained inevitably in order not to participate in the reaction of urethane.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the rigid polyurethane foam which has the physical properties which were excellent even if it was made against the background of the technical problem of said conventional technique and used water for the foaming agent.

[0005]

[Means for Solving the Problem] "Namely, this invention In the approach of making water they reacting under existence of a catalyst, using the organic poly isocyanate and a polyol component as a foaming agent, and manufacturing rigid polyurethane foam The polyester polyol whose number of functional groups which has active hydrogen per molecule is at least three or more pieces as said polyol component is included five to 40% of the weight in [all] a polyol component. It is and the manufacture approach of the

rigid polyurethane foam characterized by the average hydroxyl value of all polyol components using the thing of 100 – 600 mgKOH/g.”

[0006] In this invention, the number of functional groups which has active hydrogen per molecule is characterized by carrying out the constant-rate activity of the polyester polyol which is at least three or more pieces as a polyol component in the manufacture approach of the rigid polyurethane foam which uses water as a foaming agent. This water reacts with the poly isocyanate component, and generates carbon dioxide gas, by this gas, the polyurethane of a generation process foams and form is formed. The amount of this water used is 5 – 8 weight section preferably below 10 weight sections to the polyol component 100 weight section. If the amount of the water used exceeds 10 weight sections, it contracts in ordinary temperature and practical use cannot be presented with the form obtained. Moreover, the consistency of the polyurethane foam which will be obtained if the amount of the water used is less than 5 weight sections becomes high too much, thermal conductivity becomes large, and it cannot offer as a heat insulator which are the main objects of rigid polyurethane foam.

[0007] The polyester polyol used for this invention is obtained when the molecular weight which has at least three or more active hydrogen, such as a glycerol, trimethylol propane, triethanolamine, or pentaerythritol, carries out one sort of a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, dimer acid, hydrogenation dimer acid or other low-molecular dicarboxylic acid, or an oligomer acid, or two sorts or more of condensation polymerization to 300 or less low-molecular-weight organic compound. The mole ratio in the condensation polymerization reaction of a low-molecular-weight organic compound, and said dicarboxylic acid and oligomer acid which have at least three or more active hydrogen is adjusted so that the hydroxyl value of the polyester polyol obtained may become 100 – 600 mgKOH/g. The temperature of 90–240 degrees C, preferably, the reaction in dehydration esterification is 100–220 degrees C, and is performed under reduced pressure using the catalyst usually used by dehydration esterification reactions, such as Para toluenesulfonic acid soda. At less than 90 degrees C, a reaction is remarkable, and reaction temperature is late, and is not economical. On the contrary, since the depolymerization reaction of the polyester polyol obtained above 240 degrees C arises, neither is desirable. Moreover, the polyester polyol obtained by adding cyclic-ester compounds, such as propiolactone, a caprolactone, or a valerolactone, to said low-molecular-weight organic compound which has at least three or more active hydrogen by ring opening polymerization can also be used. Since the thing of hypoviscosity is obtained in this invention, the polyester polyol which is the ring breakage addition polymerization object obtained from a lactone compound is desirable, and especially the thing that made trimethylol propane carry out ring breakage addition of the epsilon-caprolactone is desirable, as the catalyst used when carrying out the ring breakage addition polymerization of the above-mentioned cyclic-ester compound to the low-molecular-weight organic compound which has at least three or more active hydrogen — organotin compounds, such as organic titanium system compounds, such as tetraethyl titanate, tetrabutyl titanate, and tetra-propyl titanate, the first tin of octylic acid, dibutyltin oxide, dibutyltin dilaurate, and a Monod n-butyl tin fatty-acid salt, a stannous chloride, and bromination — the first tin of halogenation, such as the first tin and the first tin of iodation, etc. is mentioned. The 0.1–10000 ppm of the amount of the catalyst used are 1–5000 ppm preferably to a preparation raw material. In less than 0.1 ppm, the ring opening reaction of lactone is remarkable, and the amount of the catalyst used is late, and is not economical. Conversely, although ring breakage reaction time becomes early in 10000 ppm or more, since physical properties, such as the endurance of the polyurethane foam from which it was hard to carry out control of the reaction rate at the time of manufacturing polyurethane foam, and it was obtained, and a water resisting property, worsen, neither is desirable. 90–240 degrees C of reaction temperature are 100–220 degrees C preferably. At less than 90 degrees C, the ring opening reaction of lactone is remarkable, and reaction temperature is late, and is not economical. On the contrary, since the depolymerization reaction of lactone polyester polyol which carried out ring breakage addition polymerization above 240 degrees C arises, neither is desirable. Moreover, a result with sufficient compounding to the hue of the polyurethane foam obtained etc. in the ambient atmosphere of inert gas, such as nitrogen gas, is given during a reaction. As a commercial item of the polyester polyol which is the ring breakage addition polymerization object obtained from lactone, there are PCL303, PCL305, PCL308, etc. which are epsilon-caprolactone addition product of trimethylol propane [the Daicel Chemical Industries, Ltd. make].

[0008] The hydroxyl value of the polyester polyol whose number of functional groups used for this invention is at least three or more pieces is 100 – 600 mgKOH/g, and especially its 180 – 550 mgKOH/g is desirable. Since the molecular weight of polyol becomes small too much, the crosslinking density of the rigid urethane foam obtained will become superfluous and the brittleness of form will become large if the hydroxyl value of the polyester polyol whose number of functional groups is at least three or more pieces exceeds 600 mgKOH/g, it is not desirable. Moreover, since molecular weight will become large, the rigid

polyurethane foam obtained will become soft and compressive strength will fall if a hydroxyl value is less than 100 mgKOH/g, it is not desirable. Furthermore, it becomes [the crystallinity of polyester polyol may become high and] wax-like in ordinary temperature and is not desirable. Moreover, as for the average hydroxyl value of all polyol components, it is indispensable that it is 100 – 600 mgKOH/g, and it is 400 – 500 mgKOH/g preferably. If sufficient compressive strength and a sufficient degree of hardness are not obtained but an average hydroxyl value exceeds 600 mgKOH/g, since the rigid polyurethane foam from which the average hydroxyl value of all polyol components is obtained by less than 100 mgKOH/g becomes soft too much, and the brittleness of form will become large, neither is desirable. Polyester polyol is preferably liquefied in ordinary temperature, and 5000 or less mPases of viscosity [in / in the viscosity in 25 degrees C / 25 degrees C] are 2000 or less mPases preferably. If viscosity exceeds 5000mPas(es), viscosity will become high too much, it becomes difficult to perform mixing with isocyanates in an instant, and target rigid polyurethane foam is not obtained.

[0009] As the polyester polyol used for this invention, and polyol used together If it is the polyol of the many organic functions currently generally used in rigid polyurethane foam, are good anything. As an initiator, for example, a glycerol, trimethylol propane, a sorbitol, Ethylenediamine, pentaerythritol, methyl glucoside, tolylenediamine, MANNIHI, shoe closing, etc. are used. To this Ethyleneoxide, The aromatic polyester polyol which used as the base the polyether polyol which comes to add one sort, such as propylene oxide and butylene oxide, or two sorts or more, Playback PET, DMT process residue, phthalic anhydride, etc. is mentioned. What added ethylene oxide or propylene oxide to a glycerol, ethylenediamine, and trimethylol propane in these has especially low desirable viscosity. In addition, aromatic polyester polyol can also be used within limits which the viscosity and the average hydroxyl value of all polyol components are allowed as mentioned above.

[0010] All the things used for manufacture of usual rigid polyurethane foam, such as aromatic series poly isocyanate generally used, alicycle group poly isocyanate, or aliphatic series poly isocyanate, as organic poly isocyanate used in this invention can use it. As an example of this poly isocyanate component 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, and 6-tolylene diisocyanate and such mixture, - diphenylmethane diisocyanate, and 2 and 2 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate and such mixture, Diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, 3-methyl diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, and these constituents, Diphenyl dimethylmethane diisocyanate, dibenzyl diisocyanate, Naphthylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, xylenediisocyanate, Aromatic series diisocyanate, such as tetramethyl xylylene diisocyanate, Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Lysine diisocyanate, 2-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, Aliphatic series diisocyanate, such as 3-methyl pentane -1, 5-diisocyanate, 2 and 2, 4-trimethylhexamethylene -1, and 6-diisocyanate, There is alicycle group diisocyanate, such as isophorone diisocyanate, cyclohexyl diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, hydro-diphenylmethane diisocyanate, and hydrogenation trimethyl xylylene diisocyanate. Such organic poly isocyanates are independent, or are used by two or more sorts of concomitant use systems. Furthermore, denaturation objects, such as these adduct denaturation objects, a carbodiimide denaturation object, an allophanate denaturation object, a buret denaturation object, an urethodione denaturation object, a URETO imine denaturation object, and an isocyanurate denaturation object, can also be used. Hypoviscosity is liquefied in ordinary temperature, and its odor is low, and since such poly isocyanates are cheap, the mixture (KURUDO MDI) of 2 and 2 '- diphenylmethane diisocyanate, 2, 4'-diphenylmethane diisocyanate or the carbodiimide denaturation object (polymeric MDI) of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate is desirable [the isocyanates]. moreover, the amount of the poly isocyanate component used -- the equivalent ratio (NCO/OH index) of an isocyanate machine pair hydroxyl group -- 1.0-1.5 -- it is preferably used at a rate of 1.05-1.2. Less than by 1.0, if a reaction does not fully progress, and bridge formation by superfluous isocyanate is not acquired, but the equivalent ratio of an isocyanate machine pair hydroxyl group becomes inadequate [the reinforcement of the form obtained] and exceeds 1.5, sufficient chain extension will not be obtained but it will cause trouble to formation of form. Furthermore, since the form of sufficient reinforcement is no longer obtained, neither of the cases is desirable.

[0011] Moreover, as a catalyst used for a polyurethane reaction, metal catalysts, such as tertiary amine, such as dimethylethanolamine, triethylenediamine, tetramethyl propanediamine, a tetramethyl hexamethylenediamine, and dimethyl cyclohexylamine, SUTANASUOKUTETO, an octylic acid potassium, and dibutyltin dilaurate, etc. are mentioned, for example. these catalysts -- usually -- the polyol component 100 weight section -- receiving -- 0.001 - 5 weight section extent -- it is preferably used with 0.01 - 2 weight section extent. Since a reaction becomes too much early and it becomes impossible to balance a rate of reaction and a form formation rate when the effectiveness as a catalyst is not acquired under in the 0.001 weight section but the amount of the catalyst used exceeds 2 weight sections, neither is desirable.

[0012] On the occasion of manufacture of the rigid polyurethane foam of this invention, additives, such as

a foam stabilizer, and a viscosity controlling agent, a flame retarder, can be blended. Among this, as a foam stabilizer, a silicone system foam stabilizer is desirable, for example, the Toray Industries Dow Corning make, SH-193, BY-10-540, the Nippon Unicar make, L-5420, L-5320, L-5340, SZ1605, the product made from Shin-etsu Silicone, F305, F341, etc. are mentioned. a foam stabilizer -- usually -- the polyol component 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 5 weight section extent -- it is preferably used with 0.5 - 3 weight section extent. If the effectiveness as a foam stabilizer is not acquired under in the 0.1 weight section but the amount of the foam stabilizer used exceeds 3 weight sections, while the effectiveness as a foam stabilizer will be saturated, a superfluous foam stabilizer may ooze out from the obtained form, and neither is desirable. Furthermore, in the manufacture approach of this invention, at least one sort of well-known additives, such as an antioxidant, light stabilizer, a processing stabilizer, and an antioxidant, can be blended if needed. As an anti-oxidant, they are hindered phenolic antioxidants, such as 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 3, and 5-G tert-butyl-4-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate diethylester, and dilauryl, for example. The Lynn system anti-oxidants, such as organic sulfur system anti-oxidants, such as 3 and 3'-dithio dipropionate, and trialkyl phenyl phosphate, etc. can be mentioned. As light stabilizer, nickel salt system light stabilizer, such as hindered amine light stabilisers, such as screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, and nickel dibutyldithiocarbamate, etc. can be mentioned, for example. Moreover, specifically, each of UVA101, UVA103, and UVA105[UVA series can mention screw [3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane, the lactone addition product to that, and the polyol that has an ultraviolet absorption function like] by Daicel Chemical Industries, Ltd. As a processing stabilizer, the Lynn system processing stabilizers, such as tris (2, 4-G tert-buthylphenyl) phosphate, etc. can be mentioned, for example. As an antioxidant, 1 and 1-screw (4-hydroxyphenyl) cyclohexene, N, and N'-diphenyl-p-phenylene diamine etc. can be mentioned, for example.

[0013] Moreover, the additive used for this invention is added for the purpose of maintaining reaction ratio balance with lowering the viscosity of a polyol component, and the poly isocyanate component. As a hypoviscosity additive with which are satisfied of these conditions, adhesiveness-reducing agents, such as surface active agents, such as flame retarders, such as chlorinated paraffin, tris chloro ethyl phosphate, and tris chloropropyl phosphate, and the nonyl phenol ether, and propylene carbonate, etc. are mentioned. in order that these additives may not reduce the physical properties of the form obtained -- usually -- the polyol component 100 weight section -- receiving -- 1 - 30 weight section extent -- it is preferably used with 3 - 20 weight section extent. Since physical-properties lowering of the form with which the amount of the additive used will be obtained if the effectiveness as an adhesiveness-reducing agent is thin and exceeds 20 weight sections under in 1 weight section will be caused, neither is desirable.

[0014] Although what kind of thing may be used as long as it is equipment which can mix said raw material to homogeneity as a concrete means to manufacture the rigid polyurethane foam of this invention from the above raw material, the rigid polyurethane foam of this invention can be easily obtained for a raw material continuation or by mixing discontinuously to homogeneity, for example using the small mixer for an experiment, a foaming machine, etc.

[0015]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained still more concretely. In addition, among an example, the section and especially % express weight, unless it refuses. moreover, the physical properties of the inside of an example, a hydroxyl value, and polyurethane foam -- hydroxyl value:polyol 1g -- mg of the potassium hydroxide equivalent to an inner OH radical -- number and compressive strength:JIS A9514 -- therefore -- measurement and thermal conductivity:JIS A9514 -- therefore -- measurement and dimensional-stability:ASTM It measures based on D2126. Moreover, E mold viscometer was used in the measurement of viscosity of polyol. Foam density measured the weight of the sample started on the one-side 10cm cube, and multiplied by it and found it by the cubical volume. Brittleness measures the weight of the test piece cut down to one-side 10cm cube, measured Shigekazu Ushiro who ground one side against the sandpaper of grain-size AA-120 lightly 10 times, and computed weight percentage reduction.

[0016] Plaque cel 305[hydroxyl value:305 mgKOH/g which is epsilon-caprolactone addition product of trimethylol propane as 3 organic-functions polyester polyol, (Example 1) 1300mPas (25 degrees C) and] by Daicel Chemical Industries, Ltd. Viscosity : Ten weight sections, The Sun Knicks GP-600[hydroxyl value which is the propylene oxide addition product of a glycerol : 280 mgKOH/g, Viscosity : Sun Knicks AP-189 [hydroxyl value:1000 mgKOH/g which is 65 weight sections and the propylene oxide addition product of triethanolamine about 270mPas (25 degrees C) and] by Sanyo Chemical Industries, Ltd., Viscosity: 25 weight sections activity of 640mPas (25 degrees C) and] by Sanyo Chemical Industries, Ltd. was carried out, and polyol mixture was prepared. The results of having asked for the hydroxyl value of this polyol mixture by count were 465 mgKOH/g, and viscosity was 580mPas(es) at 25 degrees C, as a result of

measuring with E mold viscometer. As opposed to this polyol mixture 100 weight section water as a foaming agent Eight weight sections, A diazo bicyclo octane (DABCO33LV) as 2 weight sections and an amine catalyst for SG-193 by Toray Industries Dow Corning as a foam stabilizer 1.5-fold ****, And after carrying out 0.1 weight ***** stirring of the dibutyltin dilaurate (DBTDL) as a tin catalyst, Crude methylenebis diphenyl isocyanate (poor quality MDI and M-20S of RUPURANETO) NCO content: 30.5g/100g, BASF 244 weight sections addition was carried out, for 10 seconds, the product made from INOAC Polyurethane is stirred violently, and carried out free foaming, and rigid polyurethane foam was obtained. In addition, R value =NCO/OH at this time (equivalent ratio) was 1.03.

[0017] (Examples 2-5 and examples 1-3 of a comparison) Rigid urethane foam was created by the same approach as an example 1 except having used the raw material and presentation which are shown in a table 1. The physical properties of the obtained form were also doubled and it indicated to a table 1. In addition, PCL303 and PCL308 are epsilon-caprolactone addition products to trimethylol propane, and Sun Knicks GP-300 are a propylene oxide addition product to the trimethylol propane by Sanyo Chemical Industries, Ltd.

[0018]

[A table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリオール A	10	20	35	20		3	45	
B								
C					20			
D	65	20	5	30	50	70	30	30
E		60	65	50				65
F	25				30	27	25	5
水	8	6	6	6	6	8	8	8
発泡剤	2	2	2	2	2	2	2	2
アミン触媒	1.5	2	2	2	1.5	1.5	1.5	1.5
錫触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
粗製MDI	244	241	242	245	247	246	245	252
ポリオール平均	465	463	467	473	479	475	471	498
水酸基価 (mgKOH/g)								
ポリオール粘度 (mPas, 25℃)	580	650	840	690	620	400	650	460
フォーム密度 (kg/m ³)	23.1	23.5	23.1	23.4	23.6	23.3	23.1	23.8
圧縮強度 (kg/cm ²)	2.1	2.8	2.2	2.4	2.2	1.3	1.8	1.2
服性 (%)	2	0	0	0	0	7	0	21
寸法安定性								
低温 20℃ 24hr	-0.8	-0.4	-0.5	-0.5	-0.7	-2.2	-0.5	-2.3
高温 110℃ 7日間	+0.3	+0.4	+0.8	+0.3	+0.7	+1.0	+1.2	+1.0
熱伝導率 (kcal/mhr℃, 20℃)	0.0164	0.0167	0.0163	0.0163	0.0165	0.0173	0.0210	0.0191

[0019] From the result of a table 1 To the rigid polyurethane foam obtained by the manufacture approach of this invention The compressive strength which can be set can be set to the rigid polyurethane foam of water foaming which used the polyether polyol which carried out the graft of the polyvinyl filler of the

hydroxyl values 350-500 indicated by said JP,5-25243,A. It is clear to excel average 0.0198 kcal/mhrdegree C of the average of 1.52kg/cm² of compressive strength, dimensional-stability-0.6--2.3 (100 degrees C, 24 hours) and -0.1--0.8 (-20 degrees C, 24 hours), and thermal conductivity.

[0020] In addition, the descriptions, such as various polyol A-F in a table 1 and MDI, are as follows.

A: PCL303:OH ** = 540, viscosity:1700mPas (25 degrees C), and Daicel Chemical Industries, Ltd.

B: PCL305:OH ** = 305, viscosity:1350mPas (25 degrees C), and Daicel Chemical Industries, Ltd.

C: PCL308:OH ** = 195, viscosity:1450mPas (25 degrees C), and Daicel Chemical Industries, Ltd.

D: Sun Knicks GP-600:OH ** = 280, viscosity:270mPas (25 degrees C), and Sanyo Chemical Industries, Ltd.

E: Sun Knicks TE-300:OH ** = 560, viscosity:540mPas (25 degrees C), and Sanyo Chemical Industries, Ltd.

F: Sun Knicks AP-189:OH ** = 1000, viscosity:640mPas (25 degrees C), and Sanyo Chemical Industries, Ltd.

Poor quality MDI: RUPURANETO M-20S, NCO=30.5g/100g, viscosity:196mPas (25 degrees C), BASF INOAC Polyurethane

amine catalyst: -- DABCO33LV tin catalyst: -- DBTDL (dibutyltin dilaurate) and Sankyo Air Products

Foam stabilizer: SH-193 and Dow Corning, Inc., Toray Industries

[0021]

[Effect of the Invention] Without [without it uses the chlorofluocarbon which destroys an ozone layer by using the polyester polyol whose number of functional groups which has active hydrogen is at least three or more pieces with a fixed content among / all / a polyol component like this invention as a foaming agent, and] using the low-boiling point organic solvent accompanied by the danger of an outbreak of a fire, even if it uses only water with a foaming agent, the rigid polyurethane foam which was excellent in brittleness, compressive strength, and thermal conductivity can be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292560

(P2003-292560A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

C 0 8 G 18/42

C 0 8 G 18/42

F 4 J 0 3 4

// (C 0 8 G 18/42

101: 00

101: 00)

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-104875(P2002-104875)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(22) 出願日 平成14年 4 月 8 日 (2002. 4. 8)

(72) 発明者 伊吉 就三

広島県大竹市玖波 6 丁目 8 - 2 - 302

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

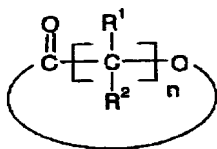
【課題】 火災発生の危険性を伴う低沸点有機溶剤を使用することなく、水のみを発泡剤と使用しても脆性、圧縮強度および熱伝導率の優れた硬質ポリウレタンフォームを提供すること。

【解決手段】 有機ポリイソシアネートとポリオール成分とを水を発泡剤として触媒の存在下で反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、前記ポリオール成分として、1分子当たりの活性水素を有する官能基数が少なくとも3個以上であるポリエステルポリオールを全ポリオール成分中に5～40重量%含み、かつ全ポリオール成分の平均水酸基価が100～600mg KOH/gのものを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリイソシアネートとポリオール成分とを水を発泡剤として触媒の存在下で反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、前記ポリオール成分として、1分子当たりの活性水素を有する官能基数が少なくとも3個以上であるポリエステルポリオールを全ポリオール成分中に5～40重量%含み、かつ全ポリオール成分の平均水酸基価が100～600mg KOH/gのものを使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】 全ポリオール成分の平均水酸基価が400～500mg KOH/gである請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。



(式中、n個のR¹およびn個のR²は同一もしくは異なって、Hまたは炭素数1～8のアルキル基を表し、nは整数で、1≤n≤7である。)

【請求項5】 前記一般式1で表されるラクトンがε-カプロラクトンであることを特徴とする請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項6】 前記3個以上の活性水素基を有する低分子量化合物がグリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンまたはペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする請求項4の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項7】 前記ポリエステルポリオールが常温で液状であり、且つ25℃における粘度が2000mPa・s以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、天井、床、壁などの建築用断熱材として用いられ、発泡剤としてフロン類や低沸点有機溶剤を使用する必要のない硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】特開平5-25243号公報等に記載されているように、硬質ポリウレタンフォームは、有機ポリイソシアネートとポリオール成分とを、発泡剤、整泡剤、触媒などの存在下で反応させて製造されており、特に発泡剤としてトリフロロモノフルオロメタンなどのフロン類を使用することによって優れた断熱性能を保持している。しかしながら、1989年にモントリオール議定書が発効し、20世紀末までにトリフロロモノフルオロメタンを含む特定フロン類の使用が全廃されることになった。そのため、近年、フロン削減のために水を発泡

＊【請求項3】 前記ポリエステルポリオールの水酸基価が100～600mg KOH/gである請求項1または2記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法

【請求項4】 前記ポリエステルポリオールが少なくとも3個以上の活性水素基を有する低分子量有機化合物を開始剤として、一般式1で表されるラクトンを開環付加重合させて得られる多官能ポリカプロラクトンポリエステルポリオールであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

<一般式1>

【化1】

剤に使用したり、低沸点の有機溶剤を使用して硬質ポリウレタンフォームを製造する方法が提案されているが、発泡剤として水を使用すると、熱伝導率、寸法安定性が悪化し、実用上、良好なフォームが得られず、また、低沸点の有機溶剤は可燃性のものが多く、火災発生の危険性がある。

【0003】一般的に、水発泡においては、溶剤としての役目も持つ特定フロン類や低沸点の有機溶剤を発泡剤として使用しないため、ポリオール混合物の粘度が高くなるという問題があり、使用可能なポリオールも常温で液状で、しかも低粘度のものに制限されるため、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加物を代表例とされるポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール類に限定されてきた。しかし、このような多官能エーテル系ポリオールだけで構成される硬質ポリウレタンフォームは熱伝導率、寸法安定性、圧縮強度および脆性に問題があるため様々な添加剤が併用されている。例えば、前記特開平5-25243号公報では水酸基価350～500のポリビニルフィラーをグラフトしたポリエーテルポリオールを使用することにより、水発泡の硬質ポリウレタンフォームの脆性および圧縮強度を改善してい

る。また、特公平07-91452号公報では特定の二価フェノールのアルキレンオキシド付加物を含有させることにより硬質ポリウレタンフォームにおいて機械的強度、脆性、および耐熱性が改善されることが開示されている。しかし、上記のように特殊なポリオールの使用はポリオール混合物の粘度を上昇させるため発泡の制御が難しく、さらに、他のポリエーテルポリオールとの分離を生ずる恐れがある。また、ポリオール混合物の粘度を下げるために塩素化パラフィン、トリスクロロエチルホスフェート、トリスクロロプロピルホスフェートなどの難燃剤、ポリオキシニルフェニルエーテルなどの界面

活性剤、プロピレンカーボネートなどの減粘剤が使用される。しかし、減粘剤はウレタンの反応に関与しないため、必然的に得られるフォームの物性低下を招く結果となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、水を発泡剤に用いても優れた物性を有する硬質ポリウレタンフォームを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は「有機ポリイソシアネートとポリオール成分とを水を発泡剤として触媒の存在下で反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、前記ポリオール成分として、1分子当たりの活性水素を有する官能基数が少なくとも3個以上であるポリエステルポリオールを全ポリオール成分中に5～40重量%含み、かつ全ポリオール成分の平均水酸基価が100～600mg KOH/gのものを使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法」である。

【0006】本発明では、発泡剤として水を使用する硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、ポリオール成分として、1分子当たりの活性水素を有する官能基数が少なくとも3個以上であるポリエステルポリオールを一定量使用することを特徴としている。この水は、ポリイソシアネート成分と反応して炭酸ガスを発生し、このガスによって生成過程のポリウレタンが発泡してフォームが形成されるものである。この水の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して10重量部以下、好ましくは5～8重量部である。水の使用量が10重量部を超えると、得られるフォームは常温で収縮してしまい実用に供し得ない。また、水の使用量が5重量部を下回ると得られるポリウレタンフォームの密度が高くなり過ぎて熱伝導率が大きくなり、硬質ポリウレタンフォームの主要な目的である断熱材として供し得ない。

【0007】本発明に使用されるポリエステルポリオールは、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、或いはベンタエリスリトール等の少なくとも3個以上の活性水素を有する分子量が300以下の低分子量有機化合物に、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮重合をすることにより得られる。少なくとも3個以上の活性水素を有する前記低分子量有機化合物とジカルボン酸やオリゴマー酸との縮重合反応におけるモル比は得られるポリエステルポリオールの水酸基価が100～600mg KOH/gになるように調整される。脱水エステル化における反応は温度90～240℃、好ましくは100～220℃で、バタトルエンスルホン酸ソ

ーダ等の脱水エステル化反応で通常用いられる触媒を使用して減圧下で行う。反応温度が90℃未満では反応が著しく遅く、経済的でない。逆に、240℃以上では得られたポリエステルポリオールの解重合反応が生じるので、いずれも好ましくない。また、少なくとも3個以上の活性水素を有する前記低分子量有機化合物にプロピオラクトン、カプロラクトン、またはバレロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合により付加することにより得られるポリエステルポリオールも使用できる。本発明では、低粘度のものが得られることからラクトン化合物から得られる開環付加重合物であるポリエステルポリオールが好ましく、トリメチロールプロパンにε-カプロラクトンを開環付加させたものが特に好ましい。少なくとも3個以上の活性水素を有する低分子量有機化合物に上記環状エステル化合物を開環付加重合させる場合に用いる触媒としてはテトラエチルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸第一スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウレート、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ等が挙げられる。触媒の使用量は仕込み原料に対して0.1～10000ppm、好ましくは1～5000ppmである。触媒の使用量が0.1ppm未満ではラクトン類の開環反応が著しく遅く、経済的でない。逆に10000ppm以上では開環反応時間は早くなるが、ポリウレタンフォームを製造する際の反応速度のコントロールがしにくく、かつ、得られたポリウレタンフォームの耐久性、耐水性などの物性が悪くなるのでいずれも好ましくない。反応温度は90～240℃、好ましくは100～220℃である。反応温度が90℃未満ではラクトン類の開環反応が著しく遅く、経済的でない。逆に、240℃以上では開環付加重合したラクトンポリエステルポリオールの解重合反応が生じるので、いずれも好ましくない。また、反応中は窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気中で合成することが得られるポリウレタンフォームの色相等に良い結果を与える。ラクトンから得られる開環付加重合物であるポリエステルポリオールの市販品としては、トリメチロールプロパンのε-カプロラクトン付加物であるPCL303、PCL305、およびPCL308〔ダイセル化学工業(株)製〕等がある。

【0008】本発明に使用する官能基数が少なくとも3個以上であるポリエステルポリオールの水酸基価は100～600mg KOH/gであり、特に180～550mg KOH/gが好ましい。官能基数が少なくとも3個以上であるポリエステルポリオールの水酸基価が600mg KOH/gを超えるとポリオールの分子量が小さくなり過ぎて、得られる硬質ウレタンフォームの架橋密度が過剰となり、フォームの脆性が大きくなるため好ましくない。また、水酸基価が100mg KOH/gを下回

ると分子量が大きくなり、得られる硬質ポリウレタンフォームが柔らかくなり圧縮強度が低下するため好ましくない。さらに、ポリエステルポリオールは結晶性が高くなり、常温でワックス状になることがあり好ましくない。また、全ポリオール成分の平均水酸基価は100~600mg KOH/gであることが必須であり、好ましくは、400~500mg KOH/gである。全ポリオール成分の平均水酸基価が100mg KOH/g未満では得られる硬質ポリウレタンフォームが柔らかくなり過ぎて、十分な圧縮強度および硬度が得られず、平均水酸基価が600mg KOH/gを超えると、フォームの脆性が大きくなるので、いずれも好ましくない。ポリエステルポリオールは好ましくは常温で液状であり、且つ25℃における粘度が25℃における粘度が5000mPa s以下、好ましくは2000mPa s以下である。粘度が5000mPa sを超えると粘度が高くなり過ぎて、イソシアネート類との混合を瞬時に行うことが困難となり、目的とする硬質ポリウレタンフォームが得られない。

【0009】本発明に使用するポリエステルポリオールと併用されるポリオールとしては、一般的に硬質ポリウレタンフォームにおいて使用されている多官能のポリオールであれば何でもよく、例えば、開始剤としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、エチレンジアミン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、トリレンジアミン、マンニヒ、シュクロースなどを用い、これにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどの1種または2種以上を付加してなるポリエーテルポリオールや、再生PET、DMTプロセス残渣、無水フタル酸などをベースとした芳香族ポリエステルポリオールが挙げられる。これらの中でグリセリン、エチレンジアミン、トリメチロールプロパンにエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加したものが、粘度が低く特に好ましい。なお、上記のように、芳香族ポリエステルポリオールを全ポリオール成分の粘度および平均水酸基価が許される範囲内において使用することもできる。

【0010】本発明において使用される有機ポリイソシアネートとしては、一般に用いられる芳香族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、あるいは脂肪族ポリイソシアネートなどの通常硬質ポリウレタンフォームの製造に用いられるものが全て使用できる。このポリイソシアネート成分の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれらの混合物、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびこれらの混合物、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよびこれらの組成物、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベ

ンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ポリイソシアネートは、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。さらに、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらのポリイソシアネートは、常温で低粘度の液状であり、臭気が低く、安価であることから、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートと2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物(クルードMDI)、または、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートのカルボジイミド変性体(ポリメリックMDI)が好ましい。また、ポリイソシアネート成分の使用量は、イソシアネート基対水酸基の当量比(NCO/OHインデックス)で1.0~1.5、好ましくは、1.05~1.2の割合で用いられる。イソシアネート基対水酸基の当量比が1.0未満では反応が十分に進まず、また、過剰のイソシアネートによる架橋が得られず、得られるフォームの強度が不十分となり、1.5を超えると、十分な鎖延長が得られず、フォームの形成に支障をきたす。さらに、十分な強度のフォームが得られなくなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0011】また、ポリウレタン反応に使用される触媒としては、例えばジメチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルプロパンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどの第3級アミン類、スタナスオクテート、オクチル酸カリウム、ジブチルチンジラウレートなどの金属触媒などが挙げられる。これらの触媒は、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.001~5重量部程度、好ましくは、0.01~2重量部程度で用いられる。触媒の使用量が0.001重量部未満では触媒としての効果が得られず、2重量部を超えると反応が早くなり過ぎて、反応速度とフォーム形成速度のバランスが取れなくなるので、いずれも好ましくない。

【0012】本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造に際しては、このほか整泡剤や粘度調整剤、難燃剤などの添加剤を配合することができる。この内、整泡剤とし

10

30

40

50

ては、シリコン系整泡剤が好ましく、例えば東レダウコーニング（株）製、SH-193、BY-10-540、日本ユニカー（株）製、L-5420、L-5320、L-5340、SZ1605、信越シリコン

（株）製、F305、F341などが挙げられる。整泡剤は、通常、ポリオール成分100重量部に対して、

0.1～5重量部程度、好ましくは、0.5～3重量部程度で用いられる。整泡剤の使用量が0.1重量部未満では整泡剤としての効果が得られず、3重量部を超えると整泡剤としての効果が飽和すると共に、得られたフォ

ームから過剰の整泡剤が染み出す場合もあり、いずれも好ましくない。さらに、本発明の製造方法においては、必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、加工安定剤、老化防止剤等の公知の添加剤の少なくとも1種を配合することが

できる。酸化防止剤としては、例えば1,6-ヘキサジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、

3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ジラウリル 3,3'-ジチオジ

プロピオネート等の有機イオウ系酸化防止剤、トリアルキルフェニルホスフェート等のリン系酸化防止剤等を挙げることができる。光安定剤としては、例えばビス

(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のニッケル塩系光安定剤等を挙げることができる。また、ビス〔3-(2H-ベンゾ

トリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール〕メタンやそれへのラクトン付加物、具体的には、UVA101、UVA103、UVA105

〔UVAシリーズはいずれもダイセル化学工業（株）製〕のような紫外線吸収機能を有するポリオールを挙げることができる。加工安定剤としては、例えばトリス

(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等のリン系加工安定剤等を挙げることができる。老化防止剤としては、例えば1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキセン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等を挙げることができる。

【0013】また、本発明に使用される添加剤は、ポリオール成分の粘度を下げることおよびポリイソシアネート成分との反応比率バランスを保つことを目的に添加するものである。これらの条件を満足する低粘度添加剤としては、塩素化パラフィン、トリスクロロエチルホスフェート、トリスクロロプロピルホスフェートなどの難燃剤、ノニルフェノールエーテルなどの界面活性剤、プロピレンカーボネートなどの減粘剤などが挙げられる。これらの添加剤は、得られるフォームの物性を低下させないために、通常、ポリオール成分100重量部に対して1～30重量部程度、好ましくは、3～20重量部程度で用いられる。添加剤の使用量が1重量部未満では減粘

剤としての効果が薄く、20重量部を超えると得られるフォームの物性低下を招くこととなるので、いずれも好ましくない。

【0014】以上の原料から本発明の硬質ポリウレタンフォームを製造する具体的な手段としては、前記原料を均一に混合できる装置であればいかなるものでもよいが、例えば実験用小型ミキサーや発泡機などを用いて原料を均一に連続または非連続に混合することによって、本発明の硬質ポリウレタンフォームを容易に得ることができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量を表す。また、実施例中、水酸基価およびポリウレタンフォームの物性は、水酸基価：ポリオール1g中のOH基に相当する水酸化カリウムのmg数、圧縮強度：JIS A9514に拠って測定、熱伝導率：JIS A9514に拠って測定、寸法安定性：ASTM D2126に準拠して測定したものである。また、ポリオールの粘度測定においては、E型粘度計を使用した。フォーム密度は1辺10cmの立方体に切り出した試料の重量を測定し、立方体の体積で乗じて求めた。脆性は1辺10cm立方に切り出した試験片の重量を測定しておき、1辺を粒度AA-120のサンドペーパーで10回軽く擦った後重量を測定し、重量減少率を算出した。

【0016】（実施例1）3官能ポリエステルポリオールとして、トリメチロールプロパンのε-カプロラクトン付加物であるブラクセル305〔水酸基価：305mg KOH/g、粘度：1300mPa s（25℃）、ダイセル化学工業（株）製〕を10重量部、グリセリンのプロピレンオキシド付加物であるサンニックスGP-600〔水酸基価：280mg KOH/g、粘度：270mPa s（25℃）、三洋化成工業（株）製〕を65重量部およびトリエタノールアミンのプロピレンオキシド付加物であるサンニックスAP-189〔水酸基価：1000mg KOH/g、粘度：640mPa s（25℃）、三洋化成工業（株）製〕を25重量部使用してポリオール混合物を調製した。このポリオール混合物の水酸基価を計算により求めた結果は465mg KOH/gであり、粘度はE型粘度計で測定した結果、25℃で580mPa sであった。このポリオール混合物100重量部に対して、発泡剤として水を8重量部、整泡剤として東レダウコーニング社製のSG-193を2重量部、アミン触媒としてジアゾビスシクロオクタン（DABCO 33LV）を1.5重量部、および錫触媒としてジブチルチンジラウレート（DBTDL）を0.1重量部加え攪拌した後、粗製メチレンビスジフェニルイソシアネート（粗製MDI、ルブラネートM-20S、NCO含有量：30.5g/100g、BASF INOACポリ

10

20

30

40

50

ウレタン（株）製）を244重量部添加して10秒間激しく攪拌して自由発泡させ硬質ポリウレタンフォームを得た。なお、この時のR値=NCO/OH（当量比）は1.03であった。

【0017】（実施例2～5および比較例1～3）表1に示す原料および組成を使用した以外は実施例1と同様の方法で硬質ウレタンフォームを作成した。得られたフ＊

*フォームの物性も合わせて表1に記載した。なお、PCL303およびPCL308ともトリメチロールプロパンへのε-カプロラクトン付加物であり、サンニックスGP-300は三洋化成工業（株）製のトリメチロールプロパンへのプロピレンオキサイド付加物である。

【0018】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
ポリオール A	10	20	85	20		3	45	
B					20			
C	65	20	5	80	50	70	80	80
D		60	65	80				65
E	25				80	27	25	5
F	8	8	8	8	8	8	8	8
水	2	2	2	2	2	2	2	2
発泡剤	1.5	2	2	2	1.5	1.5	1.5	1.5
アミン触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
触媒	244	241	242	245	247	246	246	252
組数 M D I	485	483	487	472	479	475	471	488
ポリオール平均								
水酸基価 (mgKOH/g)	580	660	840	690	620	400	850	460
ポリオール粘度 (mPas, 25℃)	23.1	23.5	29.1	23.4	23.6	23.8	23.1	23.8
フォーム密度 (kg/cm ³)	2.1	2.8	2.3	2.4	2.3	1.3	1.8	1.2
圧縮強度 (kg/cm ²)	2	0	0	0	0	7	0	21
寸法安定性								
低温 20℃ 24hr	-0.8	-0.4	-0.5	-0.5	-0.7	-2.2	-0.5	-2.3
高温 110℃ 7日間	+0.3	+0.4	+0.8	+0.3	+0.7	+1.0	+1.2	+1.0
熱伝導率 (kcal/mhr℃, 20℃)	0.0164	0.0167	0.0163	0.0168	0.0166	0.0173	0.0210	0.0191

【0019】表1の結果から、本発明の製造方法で得られた硬質ポリウレタンフォームにおける圧縮強度等は前記特開平5-25243号公報に記載されている水酸基価350～500のポリビニルフィラーをグラフトしたポリエーテルポリオールを使用した水発泡の硬質ポリウレタンフォームにおける、圧縮強度の平均値1.52 kg/cm²、寸法安定性-0.6～-2.3（100℃、24

時間）および-0.1～-0.8（-20℃、24時間）、熱伝導率の平均値0.0198 kcal/mhr℃よりも優れていることが明らかである。

【0020】なお、表1中における各種ポリオールA～FおよびMDI等の性状は以下の通りである。

A：PCL303：OH価＝540、粘度：1700 mPas（25℃）、ダイセル化学工業（株）

11

12

B: PCL305: OH価=305、粘度: 1350 mPas (25℃)、ダイセル化学工業(株)

C: PCL308: OH価=195、粘度: 1450 mPas (25℃)、ダイセル化学工業(株)

D: サンニックスGP-600: OH価=280、粘度: 270 mPas (25℃)、三洋化成工業(株)

E: サンニックスTE-300: OH価=560、粘度: 540 mPas (25℃)、三洋化成工業(株)

F: サンニックスAP-189: OH価=1000、粘度: 640 mPas (25℃)、三洋化成工業(株)

粗製MDI: ルブラネートM-20S、NCO=30.5 g/100g、粘度: 196 mPas (25℃)、BASF

INOACポリウレタン(株)

10

*

*アミン触媒: DABCO33LV

錫触媒: DBTDL (ジブチルチンジラウレート)、三共エアプロダクツ(株)

整泡剤: SH-193、東レダウコーニング(株)【0021】

【発明の効果】本発明のように、活性水素を有する官能基数が少なくとも3個以上であるポリエステルポリオールを全ポリオール成分中、一定の含有量で使用することにより、オゾン層を破壊するフロン類を発泡剤として使用することなく、また、火災発生の危険性を伴う低沸点有機溶剤を使用することなく、水のみを発泡剤と使用しても脆性、圧縮強度および熱伝導率の優れた硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 AA01 BA07 DA01 DB03 DB04

DB05 DC50 DF01 DF11 DF14

HA01 HA06 HA07 HC02 HC03

HC12 HC17 HC22 HC46 HC54

HC64 HC67 HC71 HC73 KC17

NA03 NA08 QA03 QB01 QC01

RA15